



CIC 2018
CAT
50^º Aniversario

**XXVI CONGRESSO
IBERO-AMERICANO
DE CATÁLISE**

LIVRO DE ATAS



XXVI CONGRESSO IBERO-AMERICANO DE CATÁLISE (CICAT 2018)

ISBN

978-989-8124-23-4 (Edição digital)

Editores

Helder Gomes

Adrián Silva

Bruno Machado

Filipa Ribeiro

Isabel Fonseca

Joaquim Faria

Mariette Pereira

Raquel Rocha

Edição

Sociedade Portuguesa de Química

Design editorial

Bruno Machado

Raquel Rocha

Este livro de atas foi produzido a partir dos trabalhos submetidos diretamente pelos autores. Apenas foram introduzidas pequenas alterações de edição, o que não alterou o conteúdo científico. A versão final online foi estabelecida para o XXVI Congresso Ibero-Americano de Catálise, de acordo com o modelo publicado. Os autores são responsáveis pelo conteúdo científico dos seus trabalhos.

© Sociedade Portuguesa de Química

Todos os direitos reservados. Nenhuma parte deste documento pode ser reproduzida de qualquer forma ou por qualquer meio sem o consentimento por escrito dos editores.

COMISSÃO CIENTÍFICA NACIONAL **COMITÉ CIENTÍFICO NACIONAL**

Alcides Peres (UTAD)

Anabela Valente (UA)

Armando Pombeiro (IST)

Carlos Henriques (IST)

Carlos Romão (ITQB-UNL)

Hugh Burrows (UC)

Joaquim Vital (UNL)

José Luís Figueiredo (FEUP)

Manuel Fernando Pereira (FEUP)

Manuela Ribeiro Carrot (UE)

Maria José Calhorda (UL)

COMISSÃO CIENTÍFICA INTERNACIONAL **COMITÉ CIENTÍFICO INTERNACIONAL**

Carlos Apesteguía (Argentina)

Eduardo Herrero (Argentina)

Mónica Elsie Crivello (Argentina)

Dilson Cardoso (Brasil)

Eduardo Falabella Souza Aguiar (Brasil)

Sibele Pergher (Brasil)

Gina Pecchi (Chile)

Néstor Escalona Burgos (Chile)

Paulo Araya Figueroa (Chile)

Fanor Mondragón Pérez (Colômbia)

Hugo Rojas Sarmiento (Colômbia)

Rafael López Cordero (Cuba)

Víctor Villalba Aguad (Cuba)

José Antonio Odriozola (Espanha)

Juan Rodríguez Jiménez (Espanha)

Vicente Cortés (Espanha)

Gustavo Fuentes (México)

José Antonio de los Reyes (México)

Nancy Martín Guaregua (México)

Gino Picasso (Perú)

María Rosario Sun Kou (Perú)
Ana Cantera (Uruguai)
Jorge Castiglioni (Uruguai)
Juan Bussi (Uruguai)
Carolina Corao (Venezuela)
Carolina Pfaff (Venezuela)
Paulino Betancourt Figueroa (Venezuela)

COMISSÃO ORGANIZADORA COMITÉ ORGANIZADOR

Helder Gomes (IPB)- Presidente
Adrián Silva (FEUP)
Beatriz Royo (UNL)
Enrique Sastre (ICP, CSIC)
Filipa Ribeiro (IST)
Filomena Barreiro (IPB)
Isabel Fonseca (UNL)
Joaquim Faria (FEUP)
Luisa Pastrana-Martínez (FEUP)
Mariette Pereira (UC)
Mário Calvete (UC)
Marta Piñero (UC)
Sergio Morales-Torres (FEUP)

COMISSÃO ORGANIZADORA LOCAL COMITÉ ORGANIZADOR LOCAL

Auguste Fernandes (IST)
Bruno Machado (FEUP)
Carla Gomes (UC)
Carolina Vinagreiro (UC)
Esther Bailon (IST)
Fábio Rodrigues (UC)
Giusi Piccirillo (UC)
Inês Matos (UNL)

(O-CA18) INFLUENCIA DE LA COMPOSICIÓN PEROVSKÍTICA EN FORMULACIONES 1,5% Pd-30% $\text{ABO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ COMO CATALIZADORES EFICIENTES Y ECONÓMICOS PARA EL PROCESO DE ALMACENAMIENTO Y REDUCCIÓN DE NO_x Jon A. Onrubia, Unai De-La-Torre, Beñat Pereda-Ayo, Juan R. González-Velasco.....	197
(O-CA19) CATALIZADORES DE COBRE Y DE COBALTO SOPORTADOS SOBRE ÓXIDOS DE CERIO-ITRIO-ZIRCONIO PARA LA ELIMINACIÓN DE CARBONILLA Y NO_x EN MOTORES DIÉSEL M.P. Yeste, M.A. Cauqui, J. Giménez-Mañogil, J.C. Martínez-Munuera, M.Á. Muñoz, A. García-García.....	203
(O-CA20) EVALUACIÓN DE CATALIZADORES DE MnO_x SOPORTADOS PARA ELIMINACIÓN SIMULTÁNEA DE NO_x Y DIOXINAS EN EMISIONES DE INCINERADORAS M. Gallastegi-Villa, J.A. Martín-Martín, Asier Aranzabal, M.P. González-Marcos, J.R. González-Velasco.....	209
(O-CA21) ESTUDIO TEÓRICO Y ESPECTROSCÓPICO DEL MECANISMO DE REDUCCIÓN CATALÍTICA DE ÓXIDOS DE NITRÓGENO EN Cu-CHA: OXIDACIÓN DE Cu^+ A Cu^{2+} - NO_x Reisel Millan, Marta Moreno-González, Teresa Blasco, Patricia Concepción, Mercedes Boronat.....	215
(O-CA22) EXPLORING THE PHOTOCATALYTIC ACTIVITY OF BIOGENIC SILICA UNDER SIMULATED SOLAR LIGHT Juan Matos, María C. Fernández de Cordoba, Conchi O. Ania.....	220
(O-CA23) MEJORA EN LA FORMULACIÓN CATALÍTICA DE PAPELES CERÁMICOS PARA LA ELIMINACIÓN DE CONTAMINANTES DIESEL Sabrina Leonardi, Eric M.Gaigneaux, Damien P. Debecker, Eduardo E. Miró, Viviana G. Milt.....	224
(O-CA24) FOTODEGRADACIÓN DEL 2,4,6-TRICLOROFENOL EN SISTEMAS ACUOSOS UTILIZANDO PRECURSORES TIPO HIDROTALCITA Mg/Fe ACTIVADOS Esthela Ramos-Ramírez, Héctor G. Mojica-Calvillo, Francisco Tzompantzi-Morales, Claudia Martínez-Gómez, Norma L. Gutiérrez-Ortega, Gloria A. del Angel Montes.....	230
(O-CA25) IDENTIFICAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DOS PRODUTOS DE FOTO-DEGRADAÇÃO DO METOPROLOL NA PRESENÇA DE ÁCIDOS FÚLVICO NATURAIS OU DE PORFIRINAS POR HPLC-UV-MS ^N Cláudia M.B. Neves, Olga M.S. Filipe, Nuno Mota, Sónia A.O. Santos, M. Rosário M. Domingues, Armando J.D. Silvestre, M. Graça P.M.S. Neves, Mário M.Q. Simões, Eduarda B.H. Santos.....	236
(O-CA26) RECUBRIMIENTOS FOTOACTIVOS DE TiO_2 SOBRE MALLAS METÁLICAS PARA LA ELIMINACIÓN DE CONTAMINANTES EMERGENTES TIPO ALQUILFENÓLICOS J. P. Bortolozzi, C. M. Trindade, S. W. da Silva, E. D. Banús, A. M. Bernardes, M. A. Ulla.....	241
(O-CA27) ESTUDO DE UM PROCESSO DE FOTO-CATÁLISE HETEROGÉNEA UTILIZANDO UM SUPORTE SÓLIDO À BASE DE ESMECTITE PARA O TRATAMENTO DE EFLUENTES VINÍCOLAS V. Guimarães, M. S. Lucas, J. R. Fernandes, J. A. Peres.....	247
(O-CA28) SÍNTESES DE COMPÓSITOS DE FERRITAS DE COBALTO-CARBÓN ACTIVADO PARA LA OXIDACIÓN DE EFLUENTES CIANURADOS Sebastián Gámez, Ernesto de la Torre, Diana Endara, Evelin Arcos.....	253
(O-CA29) CATALIZADORES MONOLITICOS DE GRAFENO FABRICADOS MEDIANTE IMPRESIÓN 3D EN PROCESOS CWPO PARA EL TRATAMIENTO DE AGUAS Asunción Quintanilla, Jose L. Diaz de Tuesta, Jose A.Casas, Pilar Miranzo, M. Isabel Osendi, Manuel Belmonte.....	258
(O-CA30) TRATAMIENTO DE UN AGUA RESIDUAL HOSPITALARIA MEDIANTE UN PROCESO DE OXIDACIÓN AVANZADA TIPO FENTON UTILIZANDO PEROVSKITA $\text{LaCu}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_3$ COMO CATALIZADOR María Isabel Pariente, Ana Cruz del Álamo, Carlos González Gómez, Raúl Molina, Fernando Martínez.....	263
(O-CA31) DESENVOLVIMENTO DE COMPÓSITOS MAGNÉTICOS DE CARBONO PARA OXIDAÇÃO CATALÍTICA COM PERÓXIDO DE HIDROGÉNIO Rui S. Ribeiro, Adrián M.T. Silva, Joaquim L. Faria, Helder T. Gomes.....	269

DESENVOLVIMENTO DE COMPOSTOS MAGNÉTICOS DE CARBONO PARA OXIDAÇÃO CATALÍTICA COM PERÓXIDO DE HIDROGÉNIO

Rui S. Ribeiro^{a,b,*}, Adrián M.T. Silva^b, Joaquim L. Faria^b, Helder T. Gomes^a

^a *Laboratório Associado LSRE-LCM, Instituto Politécnico de Bragança, Bragança, Portugal*

^b *Laboratório Associado LSRE-LCM, Faculdade de Engenharia, Universidade do Porto, Porto, Portugal*

*E-mail: rui.ribeiro@ipb.pt

Resumo

Tendo em vista o desenvolvimento de materiais com elevada performance para oxidação catalítica com peróxido de hidrogénio, foram preparados xerogéis magnéticos de carbono com microesferas de ferro e/ou cobalto embutidas na sua estrutura. Os resultados obtidos revelaram que a incorporação simultânea de espécies de ferro e cobalto na estrutura de carbono permitem uma clara sinergia relativamente aos materiais monometálicos, justificada pela (i) maior acessibilidade às espécies ativas de ferro presentes na superfície do catalisador, (ii) capacidade do Co metálico catalisar a decomposição de H₂O₂ via formação de radicais hidroxilo (HO[•]), e (iii) redução eficiente de Fe³⁺ a Fe²⁺ promovida pelo Co metálico. Seguidamente, foi preparado um nanocompósito híbrido magnético, com núcleo de magnetite revestido de material grafítico. Verificou-se que (iv) a atividade catalítica da magnetite é melhorada pela sua encapsulação numa estrutura de carbono, ao mesmo tempo que (v) a lixiviação de ferro para a água tratada é fortemente contida. Com base nestes resultados, foi preparado um nanocompósito híbrido magnético com elevada performance, constituído por um núcleo de ferrite de cobalto e revestimento de material grafítico (CoFe₂O₄/MGNC). Este catalisador de última geração permitiu efetuar o tratamento de uma água residual industrial com elevada carga poluente.

Palavras-chave: Processo de Fenton heterogéneo, CWPO, nanopartículas magnéticas, materiais de carbono, separação magnética in-situ.

Abstract

Seeking to develop materials with high performance for catalytic wet peroxide oxidation, magnetic carbon xerogels with iron and/or cobalt microparticles embedded in their structure were initially prepared. The results obtained revealed a clear synergy arising from the simultaneous inclusion of iron and cobalt species within carbon frameworks, which was ascribed to (i) the enhanced accessibility to the active iron species at the surface of the catalyst, (ii) the ability of metallic Co to catalyse H₂O₂ decomposition via hydroxyl (HO[•]) radicals formation, and (iii) the efficient reduction of Fe³⁺ to Fe²⁺ promoted by metallic Co. Then, a hybrid magnetic graphitic nanocomposite – composed by a magnetite core and a graphitic shell, was synthesized. It was found that the encapsulation of magnetite nanoparticles within carbon frameworks (iv) enhances the catalytic activity in CWPO when compared to the bare magnetite, while (v) strongly limiting the leaching of iron species to the treated water. A high performance hybrid magnetic graphitic nanocomposite – composed by a cobalt ferrite core and a graphitic shell (CoFe₂O₄/MGNC), was then prepared based on the findings previously obtained. The application of this new generation catalyst enabled the treatment of an industrial wastewater with high pollutant load.

Keywords: Heterogeneous Fenton process, CWPO, magnetic nanoparticles, carbon materials, in-situ magnetic separation.

1. Introdução

Com a crescente escassez de fontes de água limpa, o tratamento de águas residuais e a sua reutilização tornou-se de extrema importância. Assim, a aplicação de tecnologias eficientes e economicamente viáveis, capazes de satisfazer critérios de qualidade cada vez mais exigentes, é um desafio real com grandes impactos sobre a sustentabilidade do uso da água e, portanto, com grande significado ao nível social. O desenvolvimento de tecnologias para a degradação de poluentes orgânicos tóxicos e bio-recalcitrantes, normalmente associados a impactos negativos sobre processos de tratamento de águas residuais por métodos biológicos convencionais, tem recebido grande atenção por parte da comunidade científica, em particular os chamados processos de oxidação avançada. Entre estes, a oxidação catalítica com peróxido de hidrogénio (*catalytic wet peroxide oxidation* – CWPO) é reconhecida como um processo adequado para o tratamento deste tipo de poluentes.

O desenvolvimento de catalisadores é crucial para a CWPO, dado que esta tecnologia de tratamento de água tem como base a decomposição catalítica de peróxido de hidrogénio (H₂O₂) via formação de radicais hidroxilo (HO•) – espécies com forte caráter oxidante e capazes de promover a degradação de uma enorme variedade de poluentes orgânicos recalcitrantes presentes em fase aquosa. Na presença de um catalisador adequado, o H₂O₂ pode dar origem a radicais HO•, de acordo com a reação genérica descrita na Equação 1 (onde [AS] representa um centro ativo na superfície do catalisador).



Os recentes avanços na área dos nanomateriais, especialmente no que respeita ao desenvolvimento de nanocompósitos magnéticos de carbono, tornaram possível a aplicação destes materiais na CWPO, com resultados bastante promissores [1]. Tendo isto em mente, a presente comunicação apresenta os principais resultados obtidos nos últimos trabalhos desenvolvidos por nós no âmbito do desenvolvimento de compósitos estruturados, contendo materiais magnéticos e materiais de carbono, para servirem como catalisadores na CWPO de poluentes tipicamente não-biodegradáveis. Pretende-se, com esta estratégia, não apenas a maximização da atividade catalítica e estabilidade, mas também o desenvolvimento de características magnéticas que permitam a aplicação de sistemas de separação magnética para a recuperação in-situ do catalisador após a etapa de

reação. O composto 4-nitrofenol (4-NP) foi inicialmente utilizado como modelo de poluentes orgânicos não passíveis de tratamento por métodos biológicos convencionais. Posteriormente, foi considerada uma água residual proveniente de uma unidade de tratamento mecânico e biológico (UTMB) de resíduos sólidos urbanos.

2. Experimental

2.1. Síntese de xerogéis magnéticos de carbono

Os xerogéis magnéticos de carbono foram obtidos por inclusão de precursores de ferro (razão molar Fe/resorcinol de 0.05) e/ou cobalto (razão molar Co/resorcinol de 0.025) durante a reação de policondensação sol-gel entre resorcinol e formaldeído (com razão molar 1:2, pH = 6.1), seguida de redução térmica a 800 °C em atmosfera inerte (N₂, 100 cm³ min⁻¹). O xerogel de carbono impregnado com ferro foi denominado de CX/Fe; o material impregnado com cobalto foi denominado de CX/Co; e o material bimetalico foi denominado de CX/CoFe. A descrição detalhada do processo de síntese pode ser consultada em publicação anterior [2].

2.2. Síntese de nanopartículas magnéticas recobertas com carbono

Foi preparado um material nanocompósito híbrido magnético, com núcleo de magnetite revestido de material grafitico, por associação hierárquica de nanopartículas de magnetite (Fe₃O₄) com precursores de carbono, seguida de redução térmica a 800 °C em atmosfera inerte (N₂, 100 cm³ min⁻¹). O material resultante foi denominado de Fe₃O₄/MGNC. O material CoFe₂O₄/MGNC foi preparado da mesma forma, sendo utilizadas nanopartículas de ferrite de cobalto (CoFe₂O₄) ao invés de Fe₃O₄. As nanopartículas de Fe₃O₄ foram obtidas previamente por co-precipitação de Fe²⁺ e Fe³⁺ em meio básico a 30 °C, em atmosfera inerte (N₂). As nanopartículas de CoFe₂O₄ foram obtidas previamente por co-precipitação de Co²⁺ e Fe³⁺ em meio básico a 75 °C, seguida de tratamento térmico a 500 °C em atmosfera oxidativa (ar purificado, 100 cm³ min⁻¹). A descrição detalhada dos processos de síntese pode ser consultada em publicação anterior [3].

2.3. Experiências de oxidação catalítica com peróxido de hidrogénio

As experiências de CWPO foram realizadas num reator de vidro com agitação (600 rpm), ao qual foi acoplado um condensador. Inicialmente, o reator foi carregado com 50 mL de uma solução aquosa de 4-NP (ou água residual) e imerso num banho de

óleo com temperatura controlada. Após se atingir a temperatura desejada, o pH da solução foi ajustado com recurso a soluções de H_2SO_4 e $NaOH$ (1 mol L^{-1}). De seguida foi adicionado H_2O_2 a 30% (p/v) para alcançar a concentração estequiométrica. O catalisador foi adicionado após a completa homogeneização do sistema, correspondendo esse momento ao início da reação (i.e., $t = 0 \text{ min}$).

2.4. Métodos analíticos

A concentração de 4-NP foi determinada por cromatografia líquida de elevada performance (HPLC), conforme descrito anteriormente [4]. O ferro lixiviado durante a reação foi determinado por um método colorimétrico com 1,10-fenantrolina. O cobalto lixiviado durante a reação foi determinado por absorção atômica.

A carência química de oxigénio (CQO), a carência bioquímica de oxigénio após 5 dias de incubação (CBO₅) e o carbono orgânico total (COT) foram determinadas conforme descrição detalhada num trabalho anterior [3].

3. Resultados e discussão

3.1. Aplicação de xerogéis magnéticos de carbono em CWPO: o papel do cobalto em materiais bimetálicos contendo ferro e cobalto

Foram preparados xerogéis magnéticos de carbono com microesferas de ferro e/ou cobalto embutidas na sua estrutura, como resultado da inclusão de precursores metálicos durante a polimerização sol-gel de resorcinol com formaldeído, seguida de redução térmica (cf. Secção 2.1). As propriedades dos materiais resultantes foram amplamente caracterizadas em publicações anteriores [2, 5]. Na Tabela 1 apresenta-se um pequeno resumo das suas propriedades texturais.

O desempenho dos xerogéis magnéticos de carbono na CWPO de 4-NP foi avaliado através de ensaios realizados durante 24 h, como apresentado na Figura 1. É de salientar que, embora as experiências tenham sido conduzidas considerando uma elevada razão mássica poluente/catalisador de 2, todos os materiais considerados promoveram alguma remoção do poluente utilizado. Contudo, o desempenho superior do material CX/CoFe é muito evidente, com a totalidade do 4-NP (5 g L^{-1}) a ser removida em apenas 1 h de reação. Este facto é ainda mais relevante se for tida em conta a lixiviação de ferro, dada a sua potencial atividade catalítica, mas sobretudo tendo em conta as normas legais em vigor. Concretamente, verificou-se que o ferro lixiviado durante o ensaio de CWPO realizado com o material CX/Fe foi de 8.7 mg L^{-1} , enquanto que no ensaio realizado com o material

Tabela 1. Propriedades texturais dos xerogéis magnéticos de carbono: área específica (S_{BET}), volume total (V_{total}) e volume de microporos (V_{micro}). Resultados adaptados de [2]

Material	S_{BET} ($\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$)	V_{total} ($\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$)	V_{micro} ($\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$)
CX/Fe	510	0.46	0.17
CX/Co	580	0.28	0.23
CX/CoFe	530	0.30	0.20

Tabela 2. Teor de ferro e cobalto dos xerogéis magnéticos de carbono: teor total (obtido após análise por absorção atômica das soluções resultantes da digestão ácida dos materiais) e concentração superficial (obtida por análise de espectroscopia de fotoelétrons de raios-X). Resultados adaptados de [2]

Material	Teor total (% m/m)		Concentração superficial (% m/m)	
	Fe	Co	Fe	Co
CX/Fe	6.5	-	3.03	-
CX/Co	-	0.9	-	2.14
CX/CoFe	4.6	2.1	4.97	2.69

CX/CoFe apenas se observou a lixiviação de 0.7 mg L^{-1} de ferro – um valor quase 3 vezes inferior ao limite imposto pelas Diretivas Europeias para água residual tratada (2 mg L^{-1}). Uma análise mais detalhada dos resultados apresentados na Figura 1 permite verificar importantes sinergias decorrentes da incorporação de partículas de cobalto

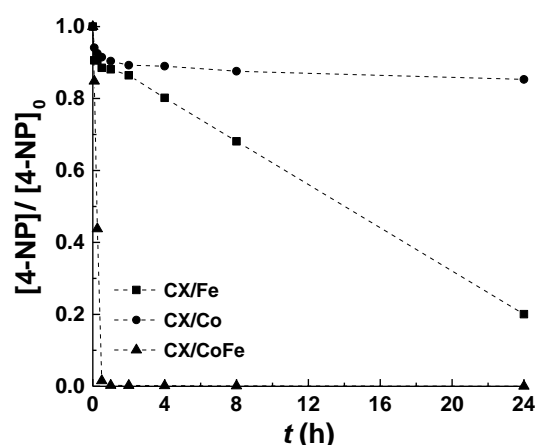


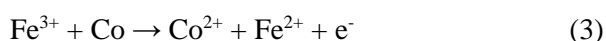
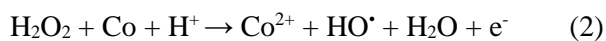
Figura 1. Remoção de 4-NP obtida em ensaios de CWPO realizados com os xerogéis magnéticos de carbono. Experiências realizadas com $[4-NP]_0 = 5 \text{ g L}^{-1}$, $[H_2O_2]_0 = 17.8 \text{ g L}^{-1}$ (estequiométrica), $T = 50 \text{ }^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 3$ e concentração de catalisador de 2.5 g L^{-1} .

Tabela 3. Propriedades texturais dos materiais Fe₃O₄/MGNC e CoFe₂O₄/MGNC: área específica (S_{BET}), volume total (V_{total}) e volume de microporos (V_{micro}). Resultados adaptados de [3, 6]

Material	S_{BET} (m ² g ⁻¹)	V_{total} (cm ³ g ⁻¹)	V_{micro} (cm ³ g ⁻¹)
Fe ₃ O ₄ /MGNC	330	0.31	0.07
CoFe ₂ O ₄ /MGNC	330	0.31	0.07

juntamente com ferro nos xerogéis magnéticos de carbono. Concretamente, a remoção de 4-NP obtida com o material CX/Fe após 1 h é de 12%, enquanto a remoção obtida com o material CX/Co nas mesmas condições é de 10%; contudo, a soma destas duas parcelas (22%) fica bastante aquém da remoção completa obtida com o xerogel de carbono magnético com ferro e cobalto incorporado na sua estrutura (CX/CoFe). Este facto poderá ser explicado pela maior acessibilidade das espécies de ferro aquando da incorporação conjunta de cobalto, conforme demonstrado na Tabela 2. Concretamente, verifica-se que, apesar dos materiais CX/Fe e CX/CoFe apresentarem sensivelmente o mesmo teor metálico total (6.5% vs. 4.6% + 2.1%, i.e., 6.7%), o material CX/CoFe apresenta uma concentração superior de partículas metálicas na sua superfície. Conclui-se, portanto, que a incorporação de cobalto leva a que as partículas metálicas resultantes se tornem aparentemente mais acessíveis, algo bastante importante em aplicações catalíticas.

A superior distribuição de partículas metálicas na superfície do material CX/CoFe não explica, por si só, o efeito sinérgico verificado na Figura 1. Assim, foi realizada uma análise detalhada das interações entre espécies de ferro e cobalto existentes na superfície do material CX/CoFe. Com base nos potenciais de redução, foi possível identificar as reações descritas pelas Equações 2 e 3 como sendo preponderantes para explicar as sinergias resultantes da incorporação simultânea de ferro e cobalto nos xerogéis magnéticos de carbono [2]. Resultados obtidos por análise de espectroscopia de fotoelétrons de raios-X dos materiais antes e após reação permitiram corroborar o mecanismo proposto. Conclui-se, assim, que a incorporação simultânea de espécies de ferro e cobalto na estrutura de carbono dá origem a uma clara sinergia, como resultado (i) da maior acessibilidade do 4-NP às espécies ativas de ferro presentes na superfície do catalisador, promovida pela



incorporação simultânea de cobalto, (ii) da capacidade do Co metálico catalisar a decomposição de H₂O₂ via formação de radicais HO[•] (cf. Equação 2), e (iii) da redução eficiente de Fe³⁺ a Fe²⁺ promovida pelo Co metálico existente à superfície do catalisador bimetálico (cf. Equação 3).

3.2. Aplicação de nanopartículas magnéticas recobertas com carbono em CWPO: o papel do recobrimento de carbono

Foi preparado um nanocompósito híbrido magnético, com núcleo de magnetite revestido de material grafitico (Fe₃O₄/MGNC), através da associação hierárquica de nanopartículas de magnetite com precursores de carbono, seguida de redução térmica (cf. Secção 2.2). As propriedades do material Fe₃O₄/MGNC foram detalhadamente caracterizadas em publicação anterior [6]. Na Tabela 3 apresenta-se um pequeno resumo das suas propriedades texturais.

O desempenho do material Fe₃O₄/MGNC na CWPO de 4-NP foi comparado com o das nanopartículas de Fe₃O₄ obtidas por co-precipitação, através de ensaios realizados durante 2 h, como apresentado na Figura 2. Para esse efeito, foi determinada a fração mássica de Fe₃O₄ no material compósito Fe₃O₄/MGNC por análise termogravimétrica, correspondente a 27.3% de Fe₃O₄ encapsulado no material Fe₃O₄/MGNC. Conforme verificado na Figura 2, a atividade catalítica de Fe₃O₄ é aumentada quando este material é encapsulado numa estrutura de carbono

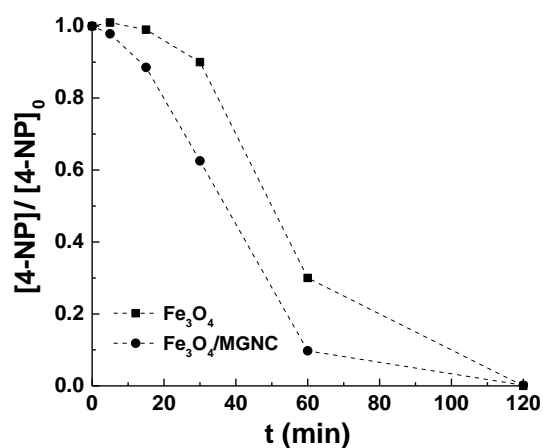


Figura 2. Remoção de 4-NP obtida em ensaios de CWPO realizados com os materiais Fe₃O₄ e Fe₃O₄/MGNC. Experiências realizadas com [4-NP]₀ = 200 mg L⁻¹, [H₂O₂]₀ = 712 mg L⁻¹ (estequiométrica), T = 80 °C, pH = 3, [Fe₃O₄/MGNC] = 20 mg L⁻¹ e [Fe₃O₄] = 5.5 mg L⁻¹ [correspondente a 27.3% (m/m) de Fe₃O₄/MGNC].

(em $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MGNC}$). Este facto foi explicado pela presença da fase de carbono, que potencia as interações adsorptivas entre a superfície do catalisador e as moléculas de 4-NP. Concretamente, à medida que a concentração de poluente na proximidade dos centros ativos onde se dá a formação de radicais HO^\bullet aumenta, é de esperar que possíveis reações não eficientes entre H_2O_2 e HO^\bullet sejam limitadas, aumentando, desta forma, a eficácia do processo de CWPO [1].

Contudo, o principal efeito sinérgico decorrente da encapsulação de Fe_3O_4 numa estrutura de carbono é revelado quando se compara a quantidade de ferro lixiviado em cada caso. No caso da Fe_3O_4 , a lixiviação de ferro no final da reação de CWPO é de 0.98 mg L^{-1} , um valor que é diminuído para 0.27 mg L^{-1} no ensaio realizado com o material compósito $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MGNC}$ (cerca de 4 vezes inferior).

Conclui-se, assim, que (iv) a atividade catalítica da Fe_3O_4 é melhorada pela sua encapsulação numa estrutura de carbono, ao mesmo tempo que (v) a lixiviação de ferro para a água tratada é fortemente contida.

3.3. Desenvolvimento de material compósito nanoestruturado com propriedades aprimoradas para CWPO

Com base nos resultados descritos nas Secções 3.2 e 3.3, foi possível preparar um nanocompósito híbrido magnético com elevada performance, composto por núcleo de ferrite de cobalto e revestimento de material grafitico ($\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{MGNC}$; cf descrito na Secção 2.2). Desta forma, os efeitos positivos descritos nos pontos (ii) a (iv) foram potencialmente combinados no mesmo material nanocompósito.

As propriedades do material $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{MGNC}$ foram extensivamente caracterizadas em publicação anterior [3]. Na Tabela 3 apresenta-se um pequeno resumo das suas propriedades texturais.

O desempenho do material $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{MGNC}$ na CWPO de 4-NP foi comparado com o do $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MGNC}$, através de ensaios realizados durante 8 h, como apresentado na Figura 3. Conforme se verifica, a performance obtida mediante aplicação do material $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{MGNC}$ é significativamente superior à evidenciada pelo $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MGNC}$. A fração mássica de CoFe_2O_4 no material compósito $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{MGNC}$ (14.4%) é inferior à fração mássica de Fe_3O_4 no material $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MGNC}$ (27.3%), conforme determinado por análise termogravimétrica [3], pelo que a performance superior do material $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{MGNC}$ não é explicada por um possível conteúdo superior

de óxido de ferro. Por outro lado, o material $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{MGNC}$ também revelou uma maior resistência no que respeita à lixiviação de espécies de ferro, tendo-se verificado um conteúdo de ferro lixiviado de 0.9 mg L^{-1} no final da reação, ao invés dos 1.8 mg L^{-1} obtidos no ensaio efetuado com o material $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MGNC}$. Conclui-se, assim, que a estratégia implementada com vista ao desenvolvimento de um material compósito nanoestruturado com propriedades aprimoradas para CWPO foi bem-sucedida.

3.4. CWPO como uma solução para o tratamento de águas residuais industriais com elevada carga

Tendo em vista o estudo preliminar da viabilidade da aplicação do processo de CWPO no tratamento de águas residuais industriais com elevada carga poluente, foi selecionada uma água residual proveniente de uma UTMB de resíduos sólidos urbanos, situada na região Norte de Portugal. As propriedades gerais desta água residual apresentam-se na Tabela 4. O material resultante do processo contínuo de desenvolvimento e otimização de catalisadores para CWPO reportado nas Secções 3.1 – 3.3 (i.e., $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{MGNC}$) foi aplicado no tratamento da água residual considerada. Devido à presença de uma grande quantidade de bicarbonatos e cloretos (cf. Tabela 4), foi levado a cabo um estudo da influência do pH operativo na performance do tratamento por CWPO [3]. Verificou-se que um $\text{pH} = 6$ é o que melhor permite limitar o efeito negativo decorrente da presença de ambas as espécies inorgânicas. Conforme se verifica na Figura 4, cerca de 55% da CQO e COT da água

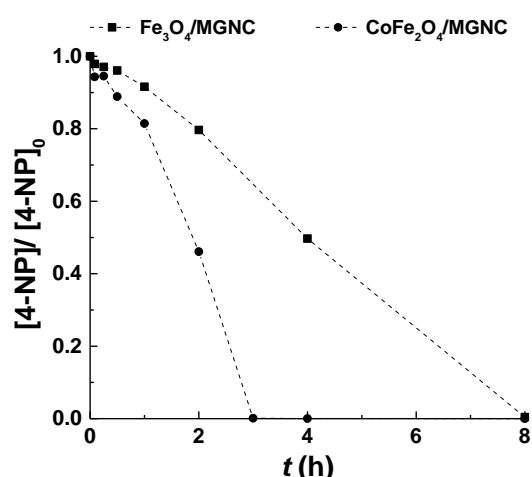


Figura 3. Remoção de 4-NP obtida em ensaios de CWPO realizados com os materiais $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MGNC}$ e $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{MGNC}$. Experiências realizadas com $[\text{4-NP}]_0 = 5 \text{ g L}^{-1}$, $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 17.8 \text{ g L}^{-1}$ (estequiométrica), $T = 80 \text{ }^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 3$ e concentração de catalisador de 0.5 g L^{-1} .

Tabela 4. Caracterização geral da água residual proveniente da UTMB de resíduos sólidos urbanos

Parâmetro	Valor
Carência química de oxigênio (CQO)	9206 mg L ⁻¹
Carência bioquímica de oxigênio após 5 dias de incubação (CBO ₅)	1933 mg L ⁻¹
Carbono orgânico total (COT)	2046 mg L ⁻¹
Bicarbonatos (HCO ₃ ⁻)	14350 mg L ⁻¹
Cloretos (Cl ⁻)	3664 mg L ⁻¹

residual são removidos por CWPO. Durante o processo, a CBO₅ da água residual é reduzida de 1933 mg L⁻¹ para 1760 mg L⁻¹. Considerando a razão CBO₅/CQO – amplamente utilizada como indicador de biodegradabilidade de águas residuais [7], verifica-se que o tratamento por CWPO permite aumentar consideravelmente a biodegradabilidade da água residual. Neste caso, CBO₅/CQO sobe de 0.21 (não biodegradável) para 0.42 (biodegradável). Adicionalmente, foi estudado o efeito da CWPO na toxicidade e população microbiana da água residual. Foi ainda desenvolvido um sistema de separação magnética in-situ para recuperação do catalisador após a etapa de reação. A elevada estabilidade do material CoFe₂O₄/MGNC foi demonstrada numa série de cinco ciclos de reação de CWPO/separação magnética realizada no mesmo reator [3].

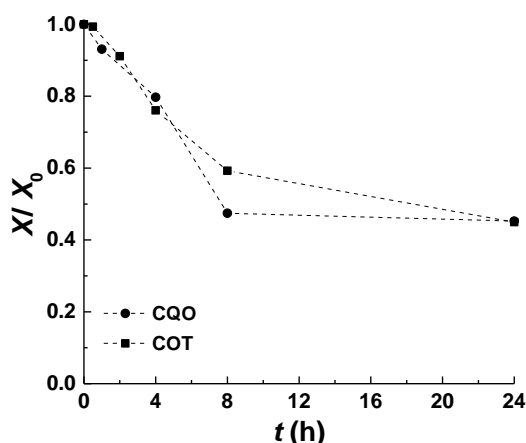


Figura 4. Evolução da CQO e COT durante um ensaio de CWPO realizado sob condições ótimas para o tratamento da água residual recolhida da UTMB. Experiências realizadas com pH = 6, T = 80 °C, [H₂O₂]₀ = 27.7 g L⁻¹ (estequiométrica) e [CoFe₂O₄/MGNC] = 0.5 g L⁻¹.

4. Conclusões

O conhecimento detalhado das reações e interações superficiais envolvidas quando a CWPO é levada a cabo na presença de compósitos nanoestruturados contendo materiais magnéticos e materiais de carbono permitiu o desenvolvimento de um catalisador com potencial efetivo para o tratamento de efluentes industriais com elevada carga orgânica e inorgânica.

5. Agradecimentos

Este trabalho foi financiado por: Projeto POCI-01-0145-FEDER-006984 - Laboratório Associado LSRE-LCM - financiado pelo Fundo Europeu de Desenvolvimento Regional (FEDER), através do COMPETE2020 – Programa Operacional Competitividade e Internacionalização (POCI) e por fundos nacionais através da Fundação para a Ciência e a Tecnologia, I.P. (FCT). R.S. Ribeiro agradece a bolsa individual de doutoramento FCT SFRH/BD/94177/2013, com financiamento da FCT e do Fundo Social Europeu (através do POPH e QREN).

6. Referências

1. R.S. Ribeiro, A.M.T. Silva, J.L. Figueiredo, J.L. Faria, H.T. Gomes. *Applied Catalysis B: Environmental*, 187 (2016) 428.
2. R.S. Ribeiro, A.M.T. Silva, J.L. Figueiredo, J.L. Faria, H.T. Gomes. *Catalysis Today*, 296 (2017) 66.
3. R.S. Ribeiro, R.O. Rodrigues, A.M.T. Silva, P.B. Tavares, A.M.C. Carvalho, J.L. Figueiredo, J.L. Faria, H.T. Gomes. *Applied Catalysis B: Environmental*, 219 (2017) 645.
4. R.S. Ribeiro, A.M.T. Silva, L.M. Pastrana-Martínez, J.L. Figueiredo, J.L. Faria, H.T. Gomes. *Catalysis Today*, 249 (2015) 204.
5. R.S. Ribeiro, Z. Frontistis, D. Mantzavinos, D. Venieri, M. Antonopoulou, I. Konstantinou, A.M.T. Silva, J.L. Faria, H.T. Gomes. *Applied Catalysis B: Environmental*, 199 (2016) 170.
6. R.S. Ribeiro, A.M.T. Silva, P.B. Tavares, J.L. Figueiredo, J.L. Faria, H.T. Gomes. *Catalysis Today*, 280 (2017) 184.
7. *Wastewater engineering: treatment and reuse*. G. Tchobanoglous, F.L. Burton, H.D. Stensel (Eds.), New York, McGraw-Hill companies, 2003.